UEBER OXYDATION

DES

NITROBENZOL'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTOR-WUERDE

BEI

HOCHLOEBL. PHILOSOPHISCHER FACULTAET

ZU MARBURG

EINGEREICHT

VON

HANS HASSENPFLUG

AUS CASSEL.

MARBURG.

N. G. ELWERT'SCHE UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1876.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0031

Im Jahre 1868 veröffentlichte der verstorbene Professor Carius eine Arbeit in den Annalen der Chem. et Pharm. (148. 50) »Neue Synthese aromatischer Säuren«. Er theilte darin die Resultate mit, die er durch Einwirkung von Oxydationsmitteln — Braunstein und Schwefelsäure — auf Benzol erhalten hatte. Ausser unwesentlichen humusartigen und aldehydartigen Körpern resultirten: Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure.

Die Bildung kohlenstoffreicherer Säuren aus dem Benzol schien nach dem bisher gekannten nicht möglich, und Carius sagt: Nicht durch theoretische Schlüsse sei er zur Auffindung dieser Bildung geführt, sondern das Bestreben habe ihn dazu gebracht, die Existenz und mögliche Entstehung einer Säure von der Formel $C_6 H_4 O_2$, die von ihm und mehreren andern Chemikern in geringer Menge erhalten war, sicher zu stellen. Er fand, dass diese Säure nicht gebildet wird, sowie auch dabei überhaupt kein Oxydationsprodukt, welches C_6 im Molekül hat.

Trotzdem dass Carius bei seinen Versuchen alle denkbaren Vorsichtsmaassregeln anwendet: Grosse Verdünnung, grossen Ueberschuss von Benzol, Abkühlung und Anwendung einer Flüssigkeit, worin sich Benzol löst, so erhält er doch immer nur sehr geringe Mengen Ausbeute. Dieses glaubt er davon herrührend, dass schon gebildete Mengen wirder zerstört werden unter Bildung von CO_2 und OH_2. Die Hauptmasse dieser Ausbeute bestand aus Benzoësäure, die nach Formel, Schmelzpunkt, Löslichkeit in OH_2 und Krystallform vollständig mit der gewöhnlichen, aus Toluol dargestellten, identisch war.

Carius führt nun die Möglichkeiten der Bildung an. Erste: An Benzol C_6H_6 sei direkt Kohlenoxyd CO unter Bildung von C_6H_5COH, Benzaldehyd, angelagert und dieses habe sich durch einfache Sauerstoffaufnahme zu C_6H_5COOH gebildet. Er war aber weder im Stande CO nachzuweisen, noch bekam er ein Resultat, als er CO direkt auf Benzol einwirken liess, indem er Benzol mit ameisensaurem Natrium und überschüssiger Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 120° C. erhitzte.

Zweite Möglichkeit: Es lagerte sich CO_2 Kohlensäure direkt an Benzol C_6H_6 an $C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5COOH$, Benzoësäure. Aber auch hier lieferte ein Versuch, wo er CO_2 unter sonst gleichen Umständen direkt auf Benzol einwirken liess, ein negatives Resultat.

Drittens: glaubt er die Bildung sicher erkannt zu haben: Ameisensäure und Benzol verlieren je 1 Atom H und die restirenden Körper vereinigen sich direkt.

$$C_6H_5 + CHO_2 = C_6H_5CO_2H$$

Die schon erwähnte Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ glaubt er entstanden durch eine zweite Anlagerung von CO_2H dem Ameisensäurerest: $C_6H_4(CO_2H) + CO_2H = C_6H_4(CO_2H)_2$.
Diese beiden Reactionen konstatirt er durch einen Versuch: In eine Mischung von Benzol, ameisensaurem Salz und um $\frac{1}{5}$ mit Wasser verdünnter Schwefelsäure trägt er in kleinen Portionen fein gepulverten Braunstein MnO_2 ein und zwar nur soviel, als zur Zerstörung des ameisensauren Salzes ausreicht. Er erhält Benzoësäure und auch Phtalsäure in viel reichlicherer Menge als ohne Zusatz von ameisensaurem Salz, wonach er also zu dem Schlusse berechtigt war, dass die bei dem Grundversuch gebildete Ameisensäure, die Reaction bewirke.

Um dieser angeführten Arbeit von Carius, der Oxydation von Benzol, eine weitere Ausdehnung und Fortsetzung zu geben, unternahm ich es nun auf sein Anregen und unter seiner Anleitung Nitrobenzol einer ähnlichen Oxydation zu unterwerfen. Dabei erhielt ich als relatives Hauptprodukt

Paranitrobenzoësäure und ausserdem in geringer Menge Trinitrophenol (Pikrinsäure).

Die gefundene Paranitrobenzoësäure ist identisch mit der bekannten der Nitrodracylsäure, die bis jetzt nur dargestellt wurde aus Paranitrotoluol und aus der Nitrozimmtsäure durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, und zwar identisch, was ihren Schmelzpunkt, ihre Löslichkeit in Wasser, ihre Krystallform und ihre Salze betrifft, sowie den daraus dargestellten Aethyläther und die zugehörige Amidosäure.

Ausser dem angegebenen Oxydationsversuch, wollte ich noch die Produkte der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Dinitrobenzol untersuchen, war aber nicht im Stande eine Einwirkung, die nicht zugleich vollständige Zerstörung gewesen wäre, herbeizuführen.

Oxydationsversuche.

Darstellung des Nitrobenzols.

Das Nitrobenzol, welches ich bei dieser Arbeit verwandte, wurde von mir selbst dargestellt. Käufliches Benzol liess ich durch Einstellen in den Eiskeller krystallisiren. Die abgepressten Krystalle wurden der Destillation unterworfen und das zwischen 80—82° C. Uebergehende zur Nitrirung verwandt. In 600 Gr. rother rauchender Salpetersäure wurden 400 Gr. Benzol, Anfangs Tropfen für Tropfen und auch bis zuletzt nur in kleinen Portionen eingetragen, ohne weitere Abkühlung; denn die Gefahr einer höhern Nitrirung ist sehr gering. Nachdem alles Benzol eingetragen und das Ganze sich einen Tag selbst überlassen war, wurde es in viel kaltes Wasser ausgegossen und so lange abgewaschen, als noch saure Reaktion wahrzunehmen war. Das über Chlorcalcium getrocknete Produkt wurde dann

der Destillation unterworfen und das von 200—220° C. Uebergehende für sich aufgefangen und nochmals destillirt. Die Menge, die bei dieser zweiten Destillation zwischen 205—210° C. überging, wurde zur Oxydation verwandt. In mir zu Gebote stehenden Lehrbüchern finde ich den Siedepunkt des Nitrobenzols ganz verschieden angegeben, bei Schorlemmer 220° C. und bei Gorup-Besanez 213° C. Nach einer genauern Bestimmung fand ich 208° C. als Siedepunkt.

Ausproben der Verhältnisse.

Ich beschickte eine Anzahl Kolben mit einer Mischung von

10 Gr. Nitrobenzol
150 Gr. Braunstein
400 Gr. Schwefelsäure, verdünnt
mit 80 Gr. Wasser,

setzte lose Korkstopfen auf und liess die Kolben unter häufigem Umschütteln wochenlang stehen. Von vornherein schon entwickelten sich einzelne Bläschen, die sich durch ihre geringe Anzahl und des grossen schädlichen Raumes wegen der nähern Untersuchung entzogen. Ein über die Oeffnung gestülptes Reagensrohr zeigte, nachdem es mit Kalkwasser geschüttelt worden, nur spurenweise Trübung, und die Bläschen sind wohl Sauerstoff, entstanden durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Braunstein. Auch nach wochenlangem Stehen gab sich eine Einwirkung auf das Nitrobenzol nicht anders zu erkennen, als dadurch, dass die über dem braunen Bodensatz stehende Flüssigkeit, welche erst schwach gelblich gefärbt war, allmählich eine tief dunkelbraune Färbung annahm. Einmal machte ich auch den Versuch, in einem solchen Kolben etwa schon gebildetes Oxydationsprodukt nachzuweisen, konnte aber nichts finden, trotzdem reichte die Gasentwickelung hin einen Kolben, der luftdicht geschlossen war, nach 8 Stunden langem Stehen mit Explosion zu zertrümmern.

Nachdem diese Kolben wochenlang gestanden, wurden sie auf dem Dampfbade einzeln so lange erhitzt, bis der Braunstein hellgelb geworden war und keine Gasentwickelung mehr stattfand. Auch hier untersuchte ich die Gasblasen, war aber nur im Stande nachzuweisen, dass der leere Raum des Kolbens stark kohlensäurehaltig sei. Kohlenoxyd habe ich ebenso wenig wie Carius bei seiner Arbeit nachzuweisen vermocht.

Die ganze Reaktion war in 6—8 Tagen vollendet und die Ausbeute eine sehr geringe.

Da einige der Kolben eine Einwirkung der Schwefelsäure auf den Braunstein nicht vor sich gehen liessen, was vielleicht in einem zu starken Wasserziehen der Schwefelsäure seinen Grund hatte, und weil ich eine bessere Ausbeute zu erzielen hoffte, liess ich einen Kolben mit der angegebenen Mischung gar nicht stehen, sondern erhitzte ihn direkt auf dem Wasserbade. Weder Ausbeute noch Dauer der Reaktion waren andere, nur fand jetzt bei jedem Kolben die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Braunstein statt.

Eine eigenthümliche Erfahrung machte ich bei diesen Versuchen. Gab ich nämlich zuerst Nitrobenzol zu der Schwefelsäure und dann Braunstein, so konnte ich selbst durch sehr heftiges Schütteln die Bildung von steinharten Ansammlungen nicht vermeiden, die sowohl Braunstein als auch Nitrobenzol der Einwirkung entzogen, und meistentheils den Verlust des Kolbens zur Folge hatten. Gab ich dagegen zuerst den Braunstein in die Schwefelsäure und schüttelte so lange bis sich der Braunstein fein vertheilt hatte und goss dann erst Nitrobenzol hinzu, so hatte ich nie mit der Bildung solcher steinigen Ansammlungen zu kämpfen.

Da bei den vorerwähnten Versuchen immer nur ein so sehr kleiner Theil des angewandten Nitrobenzols zu der gewünschten Oxydationsstufe gelangte, so probirte ich es einen möglichst grossen Ueberschuss von Nitrobenzol anzuwenden und beschickte einen Kolben mit den mehrerwähnten Körpern in folgendem Verhältnis:

30 Gr. Nitrobenzol
130 Gr. Braunstein
400 Gr. Schwefelsäure verdünnt mit
80 Gr. Wasser.

Nachdem ich diese Mischung eine Zeitlang erhitzt hatte, wurde die ganze Masse breiig und zähe, liess sich auch durch fortgesetztes Erhitzen nicht wieder in flüssigen Zustand bringen, es fehlte also wohl offenbar an Schwefelsäure.

Um sicher ausreichende Schwefelsäure zu haben, bereitete ich nun Kolben, worin waren:

30 Gr. Nitrobenzol
150 Gr. Braunstein
800 Gr. Schwefelsäure verdünnt mit
160 Gr. Wasser.

Ein Verhältnis, welches ich auch bei den weitern Versuchen als tauglich beibehielt.

Nachdem ich solche Kolben im Durchschnitt 5 Tage auf dem Wasserbade erhitzt hatte, zeigte das Hellgewordensein des Braunsteins die Beendigung der Reaktion an. Die Durchschnittstemperatur solcher Kolben war nur 80° C.

Der vielen überflüssigen Schwefelsäure hoffte ich durch Mehranwendung von 50 Gr. Braunstein eine ganz gute Verwendung geben zu können, bekam aber durchaus nicht mehr Ausbeute an Oxydationsprodukt. Nachdem solche Kolben erkaltet waren, zeigte sich als Decklage eine ca. 2—3 MM. dicke Schicht, fast wie erkaltetes Fett aussehend. Diese Masse zeigte auch unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation. Diese Schicht wurde isolirt und abgepresst, dann auf dem Wasserbade so lange erhitzt, als noch Entweichen von Wasserdämpfen wahrzunehmen war. Sowie es erkaltete — heiss war es flüssig — setzten sich Tröpfchen von angezogenem Wasser oben auf, die auch über Schwefelsäure nicht weichen wollten und schliesslich mit Fliesspapier weggenommen werden mussten. Es reagirte sehr stark sauer. Eine qualitative Analyse zeigte Abwesenheit aller organischen Substanz, liess aber Schwefel-

säure, Mangan und etwas Eisen erkennen. Einige Zahlen seiner procentischen Zusammensetzung führe ich an: Beim Erhitzen auf 120° C. verlor die Substanz

19. 4 % Wasser

ausserdem gefunden 55. 8 % Schwefelsäure

2.79 % Manganoxydul

0.93 % Eisenoxydul.

Ein Weiteres konnte ich nicht feststellen, da ich mehrere Wochen unterbrechen musste und nach dieser Zeit das Ganze sich in eine sehr saure Flüssigkeit mit krystallinischen Punkten verwandelt hatte.

Um bei meinen weitern Versuchen die Temperatur etwas steigern zu können, erhitzte ich für die Folge die Kolben in dem letzterwähnten Verhältnis auf freiem Feuer, indem ich einen solchen Kolben mit untergelegtem Drahtnetz spannenhoch über ein kleines Flämmchen setzte und bei wiederholtem Umschütteln auf die Temperatur Acht hatte. Ein solcher Kolben zeigte 103° C., und nach 3 Stunden war aller Braunstein hell geworden. Die andern Kolben hatten Temperaturen von 93—97 und waren in 8—10 Stunden fertig.

Bei jenem einen Kolben mit der höchsten Temperatur fand ich die Ausbeute etwas geringer, während die andern den auf dem Dampfbade erhitzten nicht nachstanden und wie diese ca. 0.5 Gr. ungereinigter Säure lieferten. Ich behielt also für die Folge die Temperatur 95—98° C. bei.

Gewinnung, Reinigung und Analysen des Oxydationsproductes.

Die so, wie zuletzt erwähnt, dargestellten, erkalteten Kolben wurden nun zur Gewinnung des Oxydationsproduktes verarbeitet.

Ein fertiger Kolben wird mit seinem ungefähren doppelten Vol. Wasser verdünnt, tüchtig umgeschüttelt und sich eine

Weile selbst überlassen zum Erkalten und Absetzen. Das erhaltene Produkt setzt sich zum Theil in kleinen weissen Krystallblättchen auf der überstehenden Flüssigkeit ab, zum Theil bleibt es in irgend einer Form darin gelöst. Durch Filtriren wird die mangansalzfarbene Flüssigkeit von dem Absatz getrennt und letzterer möglichst ausgewaschen.

1. Das Filtrat wird nun mit Aether erschöpft und aus den Aetherauszügen, hochgelb durch Nitrobenzol und Pikrinsäure, das Natriumsalz einer Säure mit CNa_2O_3 gefällt. Dieses setzt sich theils krystallinisch ab, theils ist es in wässeriger Lösung enthalten. Vom Aether durch Abhebern getrennt, wurde es durch verdünnte Schwefelsäure schwach sauer gemacht und durch Einstellen in heisses Wasser aller noch anhaftende Aether verjagt. Bei dem Erkalten setzt sich dann die erhaltene Säure krystallinisch ab und zwar fast weiss, jedoch erst in dieser verhältnismässig reinen Form, nachdem zur Bildung des Natriumsalzes CNa_2O_3 statt der erst angewandten Natronlauge verwandt wurde. Bei Anwendung jener, auch wenn sie sehr verdünnt benutzt wurde, bildeten sich immer braune theerartige Schmieren, welche die weitere Reinigung sehr erschwerten.

Der zu den Auszügen benutzte Aether liess bei dem Abdestilliren, neben einer Menge unverbrauchten Nitrobenzols, einen krystallinischen Körper zurück von eigenthümlichen unangenehmen, etwas schweissähnlichem, Geruch. Diesen Körper habe ich nicht näher untersucht, er scheint mir jenem von Carius gefundenem Aldehydartigem analog zu sein.

2. Der gut ausgewaschene Absatz wird mit Natronlauge versetzt bis zur alkalischen Reaktion; er nimmt dabei bedeutend an Volumen zu und wird kaffebraun. Ausserdem verhält er sich ähnlich wie der von Carius beschriebene, welchen er die humusartige Substanz nennt.

Das entstandene Natriumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dadurch die freie Säure abgeschieden. Da die Filtrate ziemlich verdünnt zu sein pflegten, wurden

die nach Abscheidung der freien Säure gewonnenen immer wieder und zwar mehrere zusammen, mit Aether erschöpft und desshalb empfiehlt sich die Anwendung der Schwefelsäure vor der der Chlorwasserstoffsäure.

Die gesammelten Mengen des lufttrocknen Produktes wurden in ein grosses Becherglas gebracht und mit viel heissem Wasser eine Stunde lang digerirt. Die hellgelbe Lösung wird nun von dem Ungelösten abgegossen und auf heissem allmählich erkaltendem Wasserbade krystallisiren lassen. Die Säure schied sich daraus in schön flimmernden, sehr dünnen Blättchen ab, die theils als einzelne Individuen auftraten, theils aber fächerförmig an einem Ende, theils parallel aneinandergereiht und dann breite dünne Blätter mit unbestimmten Umrissen bildend, erhalten wurden. Auf einem Filter gesammelt und abgesaugt verfilzen sie sich zu schön perlmutterglänzenden schwach gelblich mit einem Stich ins Bräunliche gefärbten, Blätterlagen, die auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht weiss erhalten werden konnten.

Eine Löslichkeitsbestimmung der erhaltenen Säure in Wasser wurde in folgender Weise angestellt: Es wurde eine heiss gesättigte Lösung der Substanz auskrystallisiren lassen und nachdem das Ganze eine Nacht hindurch gestanden, wurden bei 20° C. 19.0396 Gr. Lösung in ein gewogenes Schälchen filtrirt. Die Hauptmenge des Wassers wurde auf nicht ganz kochendem Wasserbade, vor Staub geschützt, abgedampft und das Schälchen dann über Schwefelsäure eine Woche lang gestellt und dann gewogen; nach abermals einer Woche war das Gewicht konstant geblieben. Rückstand = 0.0417 Gr. Es würden sich also 0.215 Theile der erhaltenen Säure in 100 Theilen Wasser bei 20° C. lösen.

Mehrere Schmelzpunktbestimmungen wurden in der gewöhnlichen Weise angestellt, indem eine geringe Menge der Substanz, in ein kapillar ausgezogenes Röhrchen gebracht, im Wallrathbade geschmolzen wurde. Alle diese Bestimmungen liessen mich den Schmelzpunkt bei 234° C. finden. Da ich von

sehr verschieden dargestellten Mengen den übereinstimmenden Schmelzpunkt fand, glaubte ich mich zu der Annahme, homogene Substanz zu haben, wohl berechtigt. Ausserdem bemerkte ich noch, dass sich schon vor dem Schmelzen und während des Schmelzens die Substanz schwärzte. Der Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben über den der Paranitrobenzoësäure genau genug überein, um ihn für denselben wie den dieser Säure halten zu können. In Lehrbüchern und ältern Angaben findet sich 240° C. angegeben, so von Willbrand und Beilstein (An. Chem. et Pharm. 128. 161) und andern, Fischer und Mills beobachteten ihn bei 236—240° C. (Angeführt: Erdm. Journ. f. pract. Chemie neue Folge 6. 388 in der Anmerkung). Neuerdings gibt ihn Peter Griess als selbstbeobachtet bei 233° C. an (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft Heft 7. 1875). Kürzlich wurde hier im Institut gelegentlich die Paranitrobenzoësäure aus Paranitrotoluol dargestellt und mit einem Geissler'schen Thermometer der Schmelzpunkt bei 236° C. gefunden, wobei sich die Masse auch dunkel färbte. Um ganz genaue Vergleichung zu haben, machte ich einen Versuch beide Substanzen mit demselben Thermometer in einem Wallrathbade zu schmelzen. Ich konnte bei dem Schmelzen gar keine Differenz wahrnehmen und notirte 234—235° C. dafür.

Um die procentische Zusammensetzung zu ermitteln, machte ich mehrere Verbrennungen mit gekörntem Kupferoxyd und Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas. Bei letzteren erhielt ich die CO_2 zur Verdrängung der atmosphärischen Luft aus Magnesit. Das Stickgas fing ich über Quecksilber auf. Bei beiderartigen Versuchen gebrauchte ich zur Zersetzung der salpetrigen Säuredämpfe, theils reducirte Spiralen von Kupferdraht, theils Geflechte aus feinen Kupferfäden.

Von über Schwefelsäure getrockneter Säure lieferten:

1) **0.1400** Gr. = 0.2624 Gr. CO_2 = 0.0715 Gr. C und 0.0430 Gr. OH_2 = 0.00408 Gr. H = 50.1% C und 3.4% H

2) **0.2791** Gr. lieferten 0.5198 Gr. CO_2 = 0.1418 Gr. C und 0.0971 Gr. OH_2 = 0.0178 Gr. H — 50.5% C und 3.8% H.

3) **0.2658** Gr. lieferten 19.14 C.C.N bei 13.°2 C und 746.6 M.M. Druck. Entsprechend: 8.6% N.

4) **0.4264** Gr. ergaben 29.89 C.C.N bei 3.°4 C und 753.6 M.M. Druck. Entsprechend 8.8% N.

Für die Formel

$C_6 H_4 NO_2 COOH$

	berechnet		gefunden	
			1 u. 3	2 u. 4
C_7	84	50.3	50.1	50.5
H_4	5	3.0	3.4	3.8
N	14	8.4	8.6	8.8
O_4	64	38.3	—	—
	167	100.0		

Diese Zahlen entsprechen wohl genau genug der Formel für Mononitrobenzoësäure. Um die gefundene mit den 3 bekannten zu vergleichen und mit ihnen oder einer von ihnen zu identifiziren, stellte ich noch Derivate davon dar.

Derivate der Säure.

1. Kaliumsalz.

Die freie Säure in heisser Lösung mit kohlensaurem Kalium zusammengebracht, treibt die CO_2 unter Brausen aus und verbindet sich mit dem Kalium zu OH_2 haltigem Salz. Es krystallisirt in hell citronengelben, oft Ctm. grossen, Tafeln und Blättern mit meist unbestimmten Begrenzungen; hin und wieder tritt es (noch besser das Na Salz) in kleinen scharfen monoklinen Prismen auf.

Die Krystalle besitzen sehr wenig Beständigkeit und verwittern, indem sie weiss und rissig werden.

Analysen wurden nicht davon ausgeführt.

3. Kupfersalz.

Durch Wechselzersetzung des Bariumsalzes der Säure und schwefelsauren Kupferoxyds bildet sich ein apfelgrünes, in Wasser kaum spurenhaft lösliches, Pulver, an dem auch mit dem Mikroskop keine Krystallform wahrzunehmen war. Eine kochend heisse Lösung der freien Säure mit überschüssigem, frisch gefälltem, kohlensaurem Kupferoxyd längere Zeit digerirt, liefert eine besser charakterisirte Kupferverbindung. Nach Abfiltriren und Eindampfen der grossen Flüssigkeitsmenge, schieden sich einzelne smaragdgrüne Krystalle ab. Nachdem die Flüssigkeit wohl auf ihr halbes Volumen eingedampft war und langsam erkaltete, schieden sich noch mehrere solcher Kryställchen aus und zwar immer neue Individuen, kaum stecknadelkopfgross. Unter das Mikroskop gebracht, stellten sie scharfe klinorhombische Säulen dar, wobei auch häufig jene so charakteristische Zwillingsform, die sogenannten »Schwalbenschwänze« auftrat.

Unter diesen smaragdgrünen Kryställchen fanden sich immer einzelne jener vorerwähnten apfelgrünen Körner, die ich sorgfältig auszulesen mich bemühte, dennoch sind die analytischen Resultate sehr mangelhaft geworden, jedenfalls jener Beimengungen wegen.

Bei einigen fand ich den Cu Gehalt bedeutend zu hoch und dieses lässt wohl den sichern Schluss ziehen, dass jene Verschiedenheit durch die Bildung basischer Salze hervorgerufen wird.

Von Verbrennungen und Stickstoffbestimmungen führe ich folgende noch die beststimmenden Analysen des entwässerten Salzes an.

Für: $(C_6 H_4 NO_2 CO_2)_2 Cu$

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	42.49	40.03
H_8	8	2.02	2.05
N_2	28	7.09	5.9
O_8	128	32.35	—
Cu	63.5	16.05	—
	395.5	100.0	

3. Cadmiumsalz.

$(C_6 H_4 NO_2 CO_2)_2 Cd + 5 OH_2$

Dargestellt wurde dieses Salz durch anhaltendes Kochen und Digeriren der Säurelösung mit frisch gefälltem kohlensaurem Kadmium. Das Filtrat wird dann eingedampft bis sich einzelne Krystalle ausscheiden, welche missfarbig graugelb sind und sehr dünne schmale Blättchen bilden, oft von Ctm. Länge. Rasch erkaltet krystallisirt das Ganze in gelb gefärbten, fast undurchsichtigen Nadeln, die vermuthlich durch ihr rasches Krystallisiren Mutterlauge mit sich reissen; denn sehr allmählich erkaltet, krystallisirt das Cadmiumsalz in langen, durchsichtigen, monoklinoedrischen Prismen meist ohne gute Ausbildung der Enden; hin und wieder aber sind auch diese ausgebildet, und die Krystalle zeigen dann die Form von schiefwinkligen Parallelogrammen im Durchschnitt. Lässt man einen dicken Tropfen auf dem Objectgläschen unten dem Mikroskop krystallisiren, so ist es interessant den allmählichen Uebergang jener erst erwähnten Nadeln in die prismatischen Krystalle zu beobachten. Die Farbe der Prismen ist eine hellgelbe mit einem schwachen Stich ins Röthliche.

An der Luft und rascher noch über Schwefelsäure verwittern die Krystalle, indem sie OH_2 verlieren.

Wasserbestimmung.

0.205 Gr. Substanz verloren — 160° C
erhitzt 0.03448 Gr. OH_2 = 16.82 %

Für $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Cd + 5OH_2$

berechnet	gefunden
16.85	16.82

% Krystallwasser.

Von Analysen der abgepressten wasserhaltigen Krystalle führe ich an:

1) **0.1150** Gr. mit 1.5 Gr. destillirter Salpetersäure im Rohr eingeschmolzen auf 150° C. erhitzt ergab: 0.0242 Gr. Cadmiumoxyd = 0.0249 Gr. Cadmium = 21.04 %.

2) **0.1188** Gr. auf dieselbe Weise behandelt, ergaben: 0.0289 Gr. CdO = 0.0249 Gr. Cd. = 20.96 %.

3) **0.2632** Gr. mit Cu O verbrannt und schliesslich O darüber hingeleitet: 0.3034 Gr. CO_2 = 0.08275 Gr. C und 0.08001 Gr. OH_2 = 0.00889 Gr. H = 31.45 % C und 3.4 % H.

4) **0.a051** Gr. ergaben 0.3595 Gr. CO_2 = 0.09598 Gr. C und 0.09297 Gr. OH_2 = 0.01033 Gr. H. — 31.47 % C. und 3.38 % H.

5) **0.3237** Gr. Substanz volumetrisch bestimmt, lieferten 14.42 C.C. N bei 11° C und 753.2 M.M. Druck = 5.61 % N.

6) **0.4455** Gr. ergaben 19.35 C.C. N bei 9° C und 763.4 M.M Druck = 5.45 % N.

Für $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Cd + 5OH_2$

		berechnet	gefunden 1.3.5.	gefunden 2.4.6.
C_{14}	168	31.46	31.45	31.40
H_{18}	18	3.37	3.40	3.38
N_2	28	5.42	5.61	5.45
O_{13}	208	38.99	—	—
Cd	112	20.94	21.04	20.96
	534.	100.0.		

Angaben über das Cadmiumsalz habe ich bei andern Chemikern, welche sich mit Paranitrobenzoësäure beschäftigt

haben, nicht gefunden, und ich bin desshalb auch nicht im Stande Vergleichungen, wie bei den andern Salzen, anzustellen.

4. Bariumsalz.

$(C_6H_4NO_2CO_2)_2\ Ba + 5OH_2$.

Dargestellt indem heisse Säurelösung mit, in der Kälte gesättigtem, kochendheissem Barytwasser zusammengebracht und längere Zeit digerirt wurde. In die etwas erkaltete Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet; dann zur Verjagung der CO_2 zur Hälfte eingedampft und von dem gebildeten $CBaO_3$ abfiltrirt. Filtrat eingeengt und krystallisiren lassen. Trotz wiederholtem Umkrystallisiren gelang es mir nicht die Krystalle farblos zu bekommen, sondern es blieb immer eine schwach gelbliche Farbe zurück und diese wohl als eigenthümlich; denn schon Willbrand und Beilstein (An. 128—262) schilderten das Bariumsalz dieser Säure als »in durchsichtigen, dicken gelblichen Säulen krystallisirend«. — Die Krystalle gehören dem orthorhombischen Systeme an und bilden zum Theil $\infty\breve{P}$. $\infty\breve{P}\infty$. $\breve{P}\infty$ in schönster Symetrie und Ausbildung. Die Flächen $\infty\breve{P}\infty$ herrschen bedeutend vor. Die Form ist sehr ähnlich gewissen Barytkrystallen von Böhmen und Clausthal. An einem Theil der Krystalle ist die Länge der einen Achse, als Hauptachse, eine bedeutend differente, die nämlich, welche parallel den Pinakoidflächen läuft. An einem andern Theil bilden die Krystalle, auf der Pinakoidfläche liegend, fast quadratische Tafeln. Ueberhaupt treten an allen Krystallen die Domen- und Prismen-flächen sehr zurück gegen die Pinakoid-flächen. Die Krystalle halten sich an trockner Luft ziemlich unverändert, verlieren aber über Schwefelsäure OH_2.

Das Bariumsalz ist wohl von allen, ausser Alkali- und Ammonium-salzen, am leichtesten in OH_2 löslich, schon in OH_2 von gewöhnlicher Temperatur in beträchtlicher Menge.

Krystalle, die direkt aus der Mutterlauge herausgenommen, nur mit Fliesspapier ganz trocken gepresst waren, wurden zur Krystallwasserbestimmung und zu Analysen benutzt.

Von 180° an blieb das Gewicht konstant, die Krystalle waren undurchsichtig und fast weiss geworden, sie lösten sich erst nach längerm Kochen wieder in OH_2.

Um mich von der vollständigen Verjagung des OH_2 zu überzeugen und zugleich um zu sehen, ob das wasserfreie Salz aus der Luft wieder OH_2 zöge, liess ich es, vor Staub geschützt, an der Luft liegen und machte nach acht Tagen eine Bariumbestimmung.

0.1695 Gr. davon in OH_2 gelöst, mit verd. SH_2O_4 Barium als $SBaO_4$ gefällt, erst mit heissem Alkohol, dann mit OH_2 ausgewaschen, gaben 0.0833 Gr. $SBaO_4$

berechnet	gefunden
29.21	29.17.

Das Bariumsalz ist also bei 180° C. wasserfrei und zieht kein OH_2 wieder aus der Luft an.

Wasserbestimmung.

0.3251 Gr. verloren bei dem Erhitzen auf 180° C. 0.05236 Gr. OH_2 = 16.58 %

berechnet	auf 5 Mol. OH_2	gefunden
16.10		16.08

Von Metallbestimmungen und Elementaranalysen führe ich an:

1) **0.2603** Gr. mit conc. NHO_3 angefeuchtet und abgeraucht, sodann mit conc. SH_2O_4 übergossen und nach Abrauchen der überschüssigen SH_2O_4 stark geglüht und als $SBaO_4$ bestimmt, ergab: 0.1098 Gr. $SBaO_4$ = 0.0645 Ba = 24.80 %.

2) **0.1415** Gr. im Rohr mit NHO_3 zerstört, mit SH_2O_4 als $SBaO_4$ bestimmt: 0.05895 Gr. $SBaO_4$ = 0.03467 Ba = 24.51 %.

3) **0.2610** Gr. lieferten 0.2848 Gr. CO_2 = 0.0785 Gr. C und 0.0462 Gr. OH_2 = 0.00847 Gr. H — 50.09 % C und 3.25 % H.

4) **0.4006** Gr. ergaben 0.4407 Gr. CO_2 = 0.1202 Gr. C und 0.1167 Gr. OH_2 = 0.01297 Gr. H — 30.02 % C und 3.24 % H.

5) **0.2438** Gr. gaben volumetrisch bestimmt 9.461 C.C. N bei 9.°5 C und 746.0 M.M. Druck. 4.87 % N.

6) **0.2951** Gr. gaben 11.93 C.C. N bei 10.°2 C und bei 747.2 M.M. Druck: 5.07 % N.

Für $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba + 5OH_2$

		berechnet	gefunden	
			1.3.5.	2.4.6.
C_{14}	168	30.05	30.09	30.02
H_{18}	18	3.22	3.25	3.24
N_2	28	5.02	4.87	5.07
O_{13}	208	37.03	—	—
Ba	137	24.69	24.80	24.51
	559.	100.0.		

5. Calciumsalz.

$(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ca + 8OH_2$.

Dargestellt, ganz analog dem Bariumsalze, mit Kalkwasser. Es krystallisirt das Calciumsalz aus der Mutterlauge in Prismen, welche durchsichtig hellgelb sind und mir zweifellos dem monoclinoedrischen Systeme anzugehören scheinen. Bis zu Zolllänge sind einzelne Krystalle 2 M.M. breit an einem Ende meist aufgewachsen, an dem andern verschieden ausgebildet. An einem Theil ist vorne eine einseitige schräge Zuspitzung, an einem andern eine zweiseitige und schliesslich findet sich an einigen die Zuspitzung wieder durch die Endfläche abgestumpft. Einzelne meistens aber nur kleine Krystalle sind auch an beiden Enden

ausgebildet und haben dann, da die Krystalle überhaupt meist dünn sind, das Ansehen von Tafeln mit schwarzen Rändern.

Das Kalksalz ist von den analysirten Salzen das am leichtesten verwitternde. Schon nach 5 Minuten beschlägt sich das, die Krystalle umschliessende, Gläschen, der Sonne ausgesetzt, mit feinen Wassertröpfchen und die Krystalle verwittern. Eben so verlieren dieselben OH_2 über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, und werden dann strohgelb und undurchsichtig, indem sie leicht sich kräuseln.

Wasserbestimmung.

0.2125 Gr. verloren — 150° C. erhitzt 0.05987 Gr. OH_2

berechnet für 8 Mol. OH_2	gefunden
28.18 %	28.24 %

Krystallwasser.

Eine andere Angabe existirt von Fischer 9 OH, also 4.5 Mol OH_2 (Ann. 127. 140) und von Willbrand und Beilstein, welche den Krystallwassergehalt auf 4 OH_2 angeben (Ann. 128. 260). Neuere Beobachtungen fanden in Uebereinstimmung mit den meinigen 8 OH_2 (Angeb. in Fehling's Handwörterbuch).

Analysen der abgepressten klaren Krystalle:

1) **0.2350** Gr. mit Salpetersäure im Rohr zerstört (—180°) gaben 0.06172 Gr. $SCaO_4$ = 0.01815 Gr. Ca.
2) **0.1802** Gr. ebenso zerstört, gaben 0.01944 Gr. CaO = 0.0139 Gr. Ca.
3) **0.1668** Gr. lieferten mit CuO verbrannt: 0.1984 Gr. CO_2 = 0.05411 Gr. C und 0.06956 Gr. OH_2 = 0.00773 Gr. H. 32.40 % C und 5.0 % H.
4) **0.2051** Gr. lieferten 0.2438 Gr. CO_2 = 0.0665 Gr. O und 0.0855 Gr. OH_2 = 0.0095 Gr. H. 32.46 % C. u. 5.1 % H.
5) **0.1904** Gr. gaben 6.23 C.C. N bei 18.°0 C und 750.5 MM. Druck. 5.3 % N.
6) **0.2770** Gr. lieferten 19.170 C.C. N bei 19.°2 C und 749.3 M.M. Druck. 5.6 % N.

Für $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ca + 8OH_2$

	berechnet		gefunden	
			1.3.5	2.4.6.
C_{14}	168	32.55	32.40	32.46
H_{24}	24	4.65	5.01	5.12
N_2	28	5.42	5.32	5.60
O_{16}	256	49.58	—	—
Ca	40	7.83	7.7	7.76
	516	100.0.		

6. Aethylaether.

$C_6H_4NO_2(CO_2C_2H_5)$

Um den Aethyläther darzustellen, wurden 3 Gr. freier Säure in 50 Gr. wasserfreiem Alkohol gelöst, und dahinein wurde möglichst trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet. Dasselbe wurde aus geschmolzenem Kochsalz und conc. Schwefelsäure entwickelt und das Gas durch 2 Waschflaschen mit Schwefelsäure geleitet. Nach ungefähr 20stündigem Einleiten absorbirte die alkoholische Lösung kein Gas mehr. Nach 8tägigem Sichselbstüberlassensein wurde der überschüssige Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und der Rest in ein halbes Liter heisses Wasser gegossen. Beim Erkalten schied sich der in Wasser unlösliche Aether auf der Oberfläche ab. Diese krystallinische Masse wurde erst mit CNa_2O_3 und dann mit OH_2 gut abgewaschen. Vollständig durch Pressen von anhaftendem Wasser befreit, wurde die Masse wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Zuletzt krystallisirte der Aether in stark perlmutterglänzenden weissen Blättern, die einen Stich ins Grünliche haben, und ihrem ganzen Ansehen und Anfühlen nach die grösste Aehnlichkeit mit gut krystallisirten Talkblättern besitzen.

Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit den darüber gefundenen Angaben von Willbrand und Beilstein

(Ann. 128. 263) bei 57° C. beobachtet. Die Masse erstarrte wieder unfern 37° C., also 20° tiefer.

Elementaranalysen wurden ausgeführt:

1) **0.0957** Gr. Substanz lieferten 0.1911 Gr. CO_2 = 0.0535 Gr. C und 0.0404 Gr. OH_2 = 0.0045 Gr. H. — 55.76 % C und 4.6 % H.
2) **0.1465** Gr. ergaben 0.2976 Gr. CO_2 — 0.0812 Gr. C und 0.05990 Gr. OH_2 = 0.00643 Gr. H. — 55.51 % C und 4.6 % H.
3) **0.1870** Gr. lieferten 15.30 C.C. N. bei 11.°1 C und 764.7 M.M. Druck 7.25 % N.
4) **0.2530** Gr. gaben 12.08 C.C. N bei 20° C und 747.7 M.M. Druck. 7.62 %.

Für: $(C_6H_4\,NO_2\,CO_2)_2\,C$

	berechnet		gefunden	
			1 u. 3	2 u. 4
C_9	108	55.39	55.76	55.51
H_9	9	4.62	4.69	4.60
N	14	7.20	7.25	7.62
O_4	64	32.80	—	—
	195	100.00		

Nitrobenzoësäureamid wurde aus dem Aethyläther durch Einschmelzen und Erhitzen mit überschüssiger conc. NH_3 Flüssigkeit dargestellt und in feinen Nadeln krystallisirt erhalten.

7. Amidosäure.

$C_6H_4NH_2COOH$.

Ein Theil Nitrosäure wurde nach der gewöhnlichen Vorschrift mit zwei Theilen reinem granulirtem Zinn innig gemischt und reine conc. ClH Säure darüber gegossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Unter starkem Schäumen reducirte sich die angewandte Nitrosäure. Auch mit Schwefelammonium machte ich den Versuch die Reduktion zu bewerkstelligen,

liess mich aber durch den beständig begleitenden Schwefel abschrecken die Versuche fortzusetzen.

Nachdem die erst erwähnte Reduktion der Nitrosäure gelungen war, wurde von dem überschüssigen Zinn abfiltrirt. Aus der erkalteten Salzsäure schieden sich weisse atlasglänzende Nadeln einer Doppelverbindung von Zinnchloryr mit salzsaurer Amidosäure aus. Die Formel dafür genau festzustellen, ist mir leider nicht ganz gelungen, die zwei letzten Zinnbestimmungen stimmen bis auf 0.8 % + mit der Formel:

$$(C_6H_4NH_2CO_2H, ClH)_2 + SnCl_2.$$

Diese Verbindung ist also eine der von Willbrand und Beilstein (Ann. 128. 266) für Metanitrobenzoësäure dargestellten entsprechende. Diese Chemiker machten daraus einen specifischen Unterschied zwischen der Meta- und Para-Verbindung, von welcher letzteren sie behaupteten, dass sich keine Zinndoppelverbindung darstellen lasse. Ich bin ohne alle Schwierigkeit auf dem vorerwähnten Wege dazu gelangt.

Dass ich bei den Analysen dieser Verbindung den Zinngehalt, wie erwähnt, immer zu hoch fand, liegt jedenfalls daran, dass Zinnchlorür anhaftet oder vielleicht gar beigemengt ist; denn die Löslichkeit in Wasser ist ausserordentlich gross bei der Doppelverbindung und giebt der des Zinnchlorür's kaum nach. Die Doppelverbindung schmilzt nicht; auf Platinblech erhitzt, dekrepitirt sie und lässt Zinnasche zurück. Die bequemste Art die freie Amidosäure daraus zu bekommen, ist nach Willbrand und Beilstein folgende: »Die von überschüssigem Zinn abfiltrirte saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt, von dem ausgeschiedenen Zinnoxydul abfiltrirt und Filtrat mit Essigsäure versetzt, worauf sich die Amidosäure in Anfangs farblosen, sehr bald aber röthlich werdenden haarförmigen Kryställchen abscheidet«. Auf diese Weise bekam ich nur Produkte, die wie verkohlt aussahen, und nur einmal dunkelkirschrothe Nadeln, die den Schmelzpunkt 185° zeigten. Ob dieses Nichtgelingen nun daran liegt, dass mir die nöthige experimentelle Erfahrung mangelt, oder

ob diese Abscheidungsweise mit besondern Schwierigkeiten verbunden ist, wage ich nicht zu entscheiden.

Zur Bearbeitung schied ich die Amidosäure aus jener erwähnten Doppelverbindung ab. Diese wurde mehrfach umkrystallisirt, in Wasser gelöst und mit CNa_2O_3 gerade neutralisirt. Das ausgeschiedene Zinnoxydul wurde abfiltrirt und das Filtrat, mit Essigsäure versetzt, eingedampft. Es schieden sich bei dem Erkalten Ctm. lange schwach hyazinthroth gefärbte Nadeln aus, die sich hart anfühlen, eine gewisse Elasticität besitzen und darüber hinaus brüchig sind wie Glasfäden. Sie schmelzen bei 183° C.

Aeltere Angaben dafür sind von Willbrand und Beilstein 186—187° C. Bayer giebt den der aus Nitrozimmtsäure stammenden bei 180° an (Zeitschrift f. Chemie N. F. 6). Peter Griess fand ihn bei 184° C. (Ber. der deutsch. chem. Gesells. Heft 7. 529. 1875).

Die erwähnte röthliche Färbung der Krystalle verliert sich auch bei öfterm Umkrystallisiren nicht und wurden sie solcher Gestalt zu den Analysen verwandt:

1) **0.2160** Gr. Substanz lieferten 0.4850 Gr. CO_2 = 0.1323 Gr. C und 0.1104 Gr. OH_2 = 0.01226 Gr. H.
2) 3215 Gr. ergaben: 0.7219 Gr. CO_2 = 0.1969 Gr. C. und 0.1503 Gr. OH_2 = 0.0167 Gr. H.
3) **0.1294** Gr. lieferten 10.65 C.C. N bei 22° C. und 748 M.M. Druck.
4) **0.3292** Gr. gaben 29.41 C.C. N bei 20° C und 763 M.M. Druck.

Für $C_6H_4NH_2COOH$

		berechnet	gefunden	
			1. 3.	2. 4.
C_7	84	61.31	61.02	61.25
H_7	7	5.11	5.27	5.19
N	14	10.22	10.57	10.25
O_2	32	23.36	—	—
	137	100.00.		

Versuche, den Vorgang zu erklären.

Bei Anstellung dieser Versuche liess ich mich zuerst von dem Verfahren leiten, welches Carius bei seiner, Eingangs desshalb weitläufig besprochenen Arbeit, befolgt hatte, um die Bildung seiner erhaltenen Produkte zu erkennen.

Die ersten Versuche von Carius, die bei ihm zu negativem Resultat führten, eine Anlagerung von CO mit weiterer O Aufnahme, sowie eine solche von CO_2 nachzuweisen, hatten mit Nitrobenzol wiederholt ebenfalls kein Resultat.

Vor allen Dingen musste ich mich nun überzeugen, ob auch bei meinen Versuchen Ameisensäure auftrat. Wiederholt machte ich den Versuch, war einigemal durchaus nicht im Stande Ameisensäure nachzuweisen, und dann wieder bekam ich eine kleine Menge einer gebräunten Flüssigkeit, die ich ganz entschieden für solche ansprechen durfte, da sie mit Leichtigkeit Silbersalze reducirte und aus Quecksilberchlorid Quecksilberchloryr fällte, und ausserdem einen heftig stechenden Geruch besass. Dieses theilweise Misslingen und theilweise Gelingen hatte seinen Grund darin, dass ich Kolben untersuchte, worin die Reaktion schon beendigt und solche wo dies nicht der Fall war.

Carius weiter folgend, mischte ich ameisensaures Salz, $\frac{1}{5}$ mit OH_2 verdünnte SH_2O_4 und Nitrobenzol; dahinein trug ich so lange fein gepulvertes MnO_2 ein als noch Einwirkung wahrzunehmen war, darauf erwärmte ich die Masse noch einige Stunden auf dem Wasserbade und verfuhr dann wie gewöhnlich. Eine reichere Säurebildung wie Carius konnte ich nicht wahrnehmen, ich fand kaum Spuren einer solchen. Es schliesst dies allerdings noch gar nicht aus, dass die von Carius geglaubte Reaktion dennoch vor sich gehe, und dass die sich eben bildende Ameisensäure eine ganz andere Wirkung äussert als die zugebrachte; ist ja doch der status nascendi bei vielen Reaktionen ein so bedeutungsvoller. Dass hier mein Kontroll-

versuch misslang, liegt wahrscheinlich an der grössern und zähern Wiederstandskraft, welche die Nitrosäure der einfachen Säure gegenüber besitzt. Eben daran mag es wohl auch liegen, dass ich nie eine der von Carius gefundenen und beschriebenen Phtalsäure analoge Nitrophtalsäure beobachten konnte, sondern ausser der Paranitrobenzoësäure nur noch Trinitrophenol.

Während ich also auf die vorher besprochene Weise keinen erklärenden Versuch beibringen konnte, zog eine Beobachtung, die ich bei dem Ausproben der Gewichtsverhältnisse gemacht hatte, nun meine Aufmerksamkeit auf sich. Damals fand ich, dass 30 Gr. Nitrobenzol im Stande waren 400 Gr. SH_2O_4, auf welche 10 Gr. davon noch keine augenfällige Einwirkung ausgeübt hatten, zu einer breiigen Masse zu machen und zwar erst nach einigem Erwärmen. Die Frage trat mir dadurch nahe, ob nicht vielleicht erst Nitrobenzol eine Vereinigung mit der Schwefelsäure eingehen sollte und diese dann wieder zerlegt, die COOH gruppe mit der Sulfogruppe austauschen könnte? Ich musste also auf Nitrobenzolsulfonsäure bei sonst gleichen Umständen einen Körper einwirken lassen, der COOH bilden könnte.

Da jede Darstellungsweise der Nitrobenzolsulfonsäure lange Zeit in Anspruch nimmt, wurden vorläufig die Versuche mit Benzolsulfonsäure angestellt, die sich ja so leicht bildet.

400 Gr. SH_2O_4 + 78 Gr. Benzol erwärmt und geschüttelt, bildet eine Auflösung der Benzolsulfonsäure in der Schwefelsäure, davon wurden

48 Gr. zusammengebracht mit
48 Gr. Wasser
10 Gr. Braunstein und
13 Gr. (0.1 Mol) Oxalsäure, die in einzelnen Krystallen ganz vorsichtig eingetragen wurde, um die Heftigkeit der Reaktion zu dämpfen. Nachdem alle $C_2H_2O_4$ eingetragen war, wurde noch eine Weile erwärmt, mit Aether erschöpft und die Aethermassen abdestillirt. Es resultirte ein Körper von

dem Schmelzpunkte 121°. Derselbe bildete lange weisse biegsame Nadeln; er war jedenfalls die erwartete Benzoësäure.

Ein Versuch mit Anwendung einer Auflösung von Nitrobenzol in Schwefelsäure hatte kein Resultat.

Ein Versuch mit Nitrobenzonsulfonsäure (durch Nitriren der Benzolsulfonsäure erhalten) ohne Zusatz von Schwefelsäure ergab nur Spuren eines krystallinischen Körpers.

Der Versuch wiederholt bei Zusatz von Schwefelsäure, liess mich wirklich Nitrobenzoësäure bekommen, aber nicht nur Para-Verbindung, sondern auch bei 140° schmelzende, also wohl Ortho- und Meta-Verbindung.

Diesen Versuch könnte ich als beweisend ansprechen, wenn nicht die schon angedeutete schwierige Vereinigung des Nitrobenzol's mit sogar rauchender Schwefelsäure die Sache einigermassen zweifelhaft machte. Und desshalb fragt es sich, ob es nicht dennoch näher liegt, die Reaktion, wie sie Carius glaubt erkannt zu haben, als die richtige anzunehmen, besonders da ich ja Ameisensäure nachweisen konnte. Der Vorgang würde sich dann so gestalten

$$(C_6H_5NO_2 - H) + (CH_2O_2 - H) =$$
$$C_6H_4NO_2COOH,$$

falls aber die Sulfogruppe ausgetauscht würde, also:

$$C_6H_4NO_2SO_3H + C_2H_2O_2 =$$
$$C_6H_4NO_2SOOH + SH_2O_3,$$

wobei die Ameisensäure allerdings auch Verwerthung fände.

Die entstandene schweflige Säure würde sich sofort zu Schwefelsäure oxydiren, ich habe sie desshalb auch nicht versucht nachzuweisen.

Nebenprodukt bei der Oxydation des Nitrobenzols.

Aus der Mutterlauge des umkrystallisirten Oxydationsproduktes schied sich bei weiterem Einengen noch ein bemerkenswerther Körper aus, die Pikrinsäure $C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$. allerdings nur in sehr geringer Menge.

Zuerst machte ich Schmelzpunktbestimmungen und fand, dass der Körper bei 122° C. schmolz. Da dieser Schmelzpunkt dem der Benzoësäure 121° sehr nahe liegt, vermuthete ich erst eine Reduktion durch Austreten der Untersalpetersäuregruppe NO_2 aus $C_6 H_4 NO_2 COOH$, überzeugte mich jedoch bald, dass ich es mit Trinitrophenol zu thun hatte.

Eine kleine Menge liess ich durch ein zwischen zwei Uhrgläser gespanntes Filtrirpapier sublimiren. Das Sublimat bestand aus farblosen Nädelchen, die sich an einem Ende zusammengereiht hatten und dreieckige Blättchen bildeten, eine äusserlich schon von Benzoësäure verschiedene Form, aber noch mehr liess der Körper seine Differenz dadurch erkennen, dass er einen sehr intensiv bittern Geschmack zeigte und dass die feuchte Haut, damit in Berührung gebracht, gelb gefärbt wurde.

Beachtet man diese zwei Eigenschaften und ausserdem noch den Schmelzpunkt 122°, so sind es drei für Pikrinsäure $C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$ sehr charakteristische Merkmale. Um das Vorliegen dieses Körpers ganz festzustellen, machte ich noch folgende für Pikrinsäure charakteristische Reaktionen:

1. In eine alkoholische Lösung des Körpers tauchte ich eine Flocke Baumwolle und einen weissen Federbart, spülte dann beide mit Wasser ab: Baumwolle wurde weiss, während der Federbart gelb blieb.

2. Bariumsalz. Durch Barythydratlösung mit heisser Lösung des Körpers dargestellt. Aus concentrirter Lösung krystallisirt die Bariumverbindung in langen gelben Prismen, die erhitzt dunkelrothbraun (wasserfrei) werden und dann unter weisser intensiver Lichtentwickelung mit Heftigkeit explodiren.

3. Kaliumsalz. Die Mutterlauge des Bariumsalzes mit Chlorkalium versetzt, lässt das schwerlösliche Kaliumsalz in feinen Nadeln herausfallen. Diese Nadeln an der Luft erhitzt, explodiren unter intensiver rother Lichtentwickelung mit grosser Heftigkeit.

4. Bildung der Phenylpurpursäure. Heisse Lösung der Substanz mit bei 60° gesättigter Lösung von CyK versetzt, scheidet rothbraune Kryställchen aus, die in Wasser oder Alkohol gelöst eine prachtvolle Purpurfarbe zeigen.

Ausserdem liess ich noch käufliche Pikrinsäure auf dieselbe Weise sublimiren und bekam dieselben dreiseitigen Kryställchen, die erst farblos, an der Luft bald gelb werden. Hierbei, wie bei dem Versuch mit dem fraglichen Körper, schmolz die Masse erst vorher zu einem dunkelgelben Oel.

Alle diese angeführten Reaktionen lassen das Entstandensein der Pikrinsäure jedenfalls nicht mehr fraglich erscheinen. Die Bildung kann folgendermassen erklärt werden: Die Kohlenoxydgruppe spaltet sich von $C_6H_4NO_2COOH$ ab und zwei H ersetzen sich durch frei gewordene Nitrogruppen NO_2; sie bilden also $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Es liegt demnach jedenfalls eine tiefere Zerstörung des Molekül's der Nitrosäure vor.

Versuche mit Dinitrobenzol.

Es lag in meiner Absicht, auch die Oxydationsprodukte der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Dinitrobenzol zu untersuchen, ich musste aber davon abstehen, da ich nicht im Stande war eine Oxydation, die nicht zugleich Zerstörung war, herbeizuführen.

Das Dinitrobenzol wurde von mir dargestellt, indem auskrystallisirtes käufliches Benzol in Salpeter-Schwefelsäure ein-

getragen und damit 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das Dinitrobenzol schied sich bei dem Eingiessen in Wasser krystallinisch ab und wurde, nach Entfernung der Mineralsäuren aus Alkohol umkrystallisirt, in langen weissen Prismen erhalten. Nimmt man nicht zu wenig Alkohol, erhält man reine Metamodification, während die Para- und Orthoverbindungen, in Alkohol bedeutend löslicher, in der Mutterlauge zurückbleiben. Mit Metadinitrobenzol wurden folgende Versuche gemacht:

1. 5 Gr. $C_6H_4(NO_2)_2$
   30 Gr. MnO_2 Braunstein
   135 Gr. Schwefelsäure verdünnt mit
   27 Gr. Wasser wurden erhitzt.

Kein anderes Resultat als, dass eine ganz kleine Menge sich in der Flüssigkeit löste und bei Verdünnen mit Wasser unverändert wieder herausfiel, während der grösste Theil heraussublimirte und im Hals des Kolbens sass.

2. 5 Gr. Dinitrobenzol
   30 Gr. Braunstein
   135 Gr. Schwefelsäure wurden erhitzt.

Dinitrobenzol löste sich in der Schwefelsäure, blieb auch bei dem Erkalten gelöst, aber die Schwefelsäure äusserte keine Einwirkung auf den Braunstein.

3. Um das Aussublimiren zu verhüten und doch zugleich einwirkende Schwefelsäure zu haben, schmolz ich die Hälfte des bei 1. erwähnten Verhältnisses in ein Rohr ein und erhitzte auf 120° C. mehrere Tage lang ohne Resultat; Dinitrobenzol krystallisirte bei dem Erkalten wieder aus.

4. Ich probirte eine Oxydation mit Chromsäure CrO_3 zu erreichen, löste dazu:

   5 Gr. Dinitrobenzol in
   30 Gr. Eisessig und trug
   10 Gr. CrO_3 vorsichtig ein.

Bei jedesmaligem Eintragen erfolgte heftige Gasentwickelung von CO_2 (wie ich mich überzeugte) und das Ganze bildete

schliesslich eine dunkelgrüngelbe Lösung, aus der sich nach Vermischen mit 12—15 maligem Vol. Wasser ausser Chromoxyd auch etwas unzerstörtes Dinitrobenzol ausschied; der bei weitem grösste Theil des Dinitrobenzols war verbrannt.

Durch diese Versuche habe ich leider nur feststellen können, dass sich durch diese Behandlungsweise, die analoge wie bei Mononitrobenzol, keine entsprechenden Oxydationsprodukte erreichen lassen, und dass Dinitrobenzol einen sehr grossen Indifferentismus und starke Resistenzfähigkeit gegen Reagentien besitzt, da es fast immer unverändert wieder erhalten wird.

Diese Arbeit wurde in hiesigem Laboratorium ausgeführt unter Leitung des verstorbenen Prof. Carius, und wenn ich ihm meinen Dank auch nicht mehr aussprechen kann, so bewahre ich ihm dennoch immer ein dankbares Andenken.

Hans Hassenpflug.